

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-220758

(P2003-220758A)

(43) 公開日 平成15年8月5日 (2003.8.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターミナル* (参考)
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	B 2 C 0 5 6
			E 2 H 0 8 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2002-21991(P2002-21991)

(22) 出願日 平成14年1月30日 (2002.1.30)

(71) 出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72) 発明者 住岡 孝一

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

Fターム(参考) 2C056 EA04 EA13 FC02 FC06

2H086 BA15 BA31 BA33 BA37 BA38

BA41 BA46 BA59

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録材料およびインクジェット記録用インク

(57) 【要約】

【課題】 フォトリソの高光沢と高いインク吸収性、及び保存性が改良されたインクジェット記録用材料及び、保存性が改良されたインクジェット記録用インクを提供する。

【解決手段】 支持体上に、無機微粒子を含有する多孔質のインク受容層を設けたインクジェット記録材料において、該インクジェット記録材料がカルボヒドラジドおよびその誘導体の少なくとも一種とカルボヒドラジドおよびその誘導体以外のヒドラジンおよびその誘導体の少なくとも一種とを含有することを特徴とするインクジェット記録材料。そして該化合物を含有することを特徴とするインクジェット記録用インク。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に少なくとも一層のインク受容層を有するインクジェット記録材料において、該インクジェット記録材料が、カルボヒドラジドおよびその誘導体の少なくとも一種と、カルボヒドラジドおよびその誘導体以外のヒドラジンおよびその誘導体の少なくとも一種とを含有することを特徴とするインクジェット記録材料。

【請求項2】 前記ヒドラジン誘導体がセミカルバジドおよびその誘導体である請求項1記載のインクジェット記録材料。

【請求項3】 前記インク受容層が無機微粒子を含有する請求項1記載のインクジェット記録材料。

【請求項4】 前記無機微粒子が一次粒子の平均粒径30nm以下の気相法シリカまたはアルミナ微粒子である、請求項3記載のインクジェット記録材料。

【請求項5】 インク受容層が架橋剤で架橋されている請求項1または3記載のインクジェット記録材料。

【請求項6】 膜面pHが3～6である請求項1～5のいずれか一つに記載のインクジェット記録材料。

【請求項7】 さらにカチオン性化合物を含有する請求項1～6のいずれか一つに記載のインクジェット記録材料。

【請求項8】 支持体が耐水性支持体である請求項1～7のいずれか一つに記載のインクジェット記録材料。

【請求項9】 カルボヒドラジドおよびその誘導体の少なくとも一種と、カルボヒドラジドおよびその誘導体以外のヒドラジンおよびその誘導体の少なくとも一種とを含有することを特徴とするインクジェット記録用インク。

【請求項10】 前記ヒドラジン誘導体がセミカルバジドおよびその誘導体である請求項9記載のインクジェット記録用インク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット記録材料およびインクジェット記録用インクに関し、更に詳しくは、フォトライクな高い光沢を有し、インク吸収性に優れ、かつ印字後の保存性が改良されたインクジェット記録材料、および印字後の保存性が改良されたインクジェット記録用インクに関するものである。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方式に使用される記録材料として、通常の紙やインクジェット記録用紙と称される支持体上に非晶質シリカやアルミナ等の顔料とポリビニルアルコール等の水溶性バインダーからなる多孔質のインク吸収層を設けてなる記録材料が知られている。

【0003】例えば、特開昭55-51583号、同56-157号、同57-107879号、同57-10

7880号、同59-230787号、同62-160277号、同62-184879号、同62-183382号、及び同64-11877号公報等に開示のごとく、シリカ等の含珪素顔料を水系バインダーと共に紙支持体に塗布して得られる記録材料が提案されている。

【0004】また、特公平3-56552号、特開平2-188287号、同10-81064号、同10-119423号、同10-175365号、同10-193776号、同10-203006号、同10-217601号、同11-20300号、同11-20306号、同11-34481号公報等には、気相法による合成シリカ微粒子（以降、気相法シリカと称す）を用いることが開示されている。そして特開平2-276671、同3-251488、同5-16517号公報等には、アルミナ水和物を用いる記録材料が示されている。上記のような気相法シリカやアルミナ水和物は、一次粒子の平均粒径が数nm～数十nmの超微粒子であり、高い光沢が得られるという特徴がある。

【0005】近年、フォトライクの記録シートが要望される中、益々光沢性が重要視されてきており、ポリオレフィン樹脂被覆紙（紙の両面にポリエチレン等のポリオレフィン樹脂をラミネートしたもの）やポリエステルフィルム等の耐水性支持体上に気相法シリカやアルミナ等を主体とするインク受容層が塗設された記録材料が有利に用いられている。

【0006】以上述べた気相法シリカやアルミナ水和物のような無機微粒子を用いた多孔質吸収型のインクジェット記録材料は、水溶性ポリマーを主体として用いた膨潤吸収型のインクジェット記録材料に比べて乾燥性および定着性ははるかに優れる。これは、印字速度が従来に比べて飛躍的に向上しつつあるフォトライクインクジェットプリンタ対応の記録材料として非常に好ましい特性である。しかし一方で、多孔質であるが故に大気中の酸化性ガスの影響を受けやすく、印字後の画像が空気にさらされた場合、非常に退色しやすいという大きな問題を抱えていた。加えて耐水性支持体においては、従来から用いられてきた紙支持体と異なり支持体自体にインク吸収能が全くないため、多孔質記録層の空隙率を高め、かつ塗布量も多くしてインク吸収能を確保する必要があり、このような設計の結果、上述した画像のガス退色問題が特に深刻となってきている。また光による退色は、上記のようなインク受容層の構成に関わらない共通の問題である。

【0007】このようなガスや光による退色を抑え、印字画像の保存性を改良するという目的に対しては従来より多数の提案がなされており、例えば特開昭57-74193号、同57-87988号及び同62-261478号などには紫外線吸収剤を用いる方法が、また特開昭57-74192号、同57-87989号、同60-72785号、同61-146591号、同62-1

70381号、同62-61477号、特開平3-13376号、同7-314882号、同8-25796号、同9-267544号などには酸化防止剤や退色防止剤を用いる方法が開示されている。しかしこれらの化合物は、退色防止効果が小さいものや、防止効果が大きくてもそれ自身が着色したり、あるいは記録色素を印字直後の時点で変色させたりするなどの悪影響を及ぼすものなどが多く、実用上満足できるものではなかった。また前述のようなガス退色と光退色それぞれに着目した場合、その退色機構の違いのためか、いずれかに効果があっても、もう一方には全く効果がないか、場合によっては悪影響を及ぼすといった化合物がほとんどであった。

【0008】一方特開昭61-154989号、特開平7-314881号などには、特定の酸ヒドラジド誘導体、セミカルバジド誘導体、カルボヒドラジド誘導体などのいわゆるヒドラジン誘導体を退色防止剤として用いる方法が開示されている。これらの中には、ガス退色、光退色のいずれにも効果を示す化合物がいくつか見受けられるものの、それでもなお十分といえるものではなく改良が望まれていた。また上記明細書中に、これらのヒドラジン誘導体同士を併用した例は記載されておらず、それらの組み合わせによる退色防止効果に対する影響に関する知見は今までなかった。

【0009】以上のようにインク受容層に無機微粒子を含有するフォトライクな多孔質型インクジェット記録材料においては、高品位画像の画質を損なうことなく耐ガス性、耐光性のいずれをも満足するような保存性向上対策が切望されていた。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、フォトライクの高光沢、高インク吸収性、高耐水性及び保存性が改良されたインクジェット記録用材料およびインクジェット記録用インクを提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、支持体上に少なくとも一層のインク受容層を有するインクジェット記録材料において、該インクジェット記録材料が、カルボヒドラジドおよびその誘導体の少なくとも一種とカルボヒドラジドおよびその誘導体以外のヒドラジンおよびその誘導体の少なくとも一種とを含有することを特徴とするインクジェット記録材料によって達成された。特にインク受容層が無機微粒子を含有する多孔質の場合に効果的である。また、上記組み合わせの化合物をインク中に含有させることによって同様の効果が得られる。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明のインクジェット記録材料は、少なくとも1層のインク受容層を有しており、該インク受容層は無機微粒子を主体に含有する、いわゆる空隙タイプであっても、水溶性ポリマーを主体に含有する

膨潤タイプであっても良い。本発明において好ましくは前者のタイプである。上記の空隙タイプは、皮膜中に形成された空隙にインクを吸収させるものであり、高いインク吸収性を発現させるためには空隙容量を高める必要がある。このため、支持体上には比較的多量の無機微粒子を塗布する必要がある、また、親水性バインダー量は空隙率を高めるために減量することが好ましい。

【0013】本発明に用いられる無機微粒子としては、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、合成シリカ、アルミナ、アルミナ水和物、珪酸マグネシウム、リトボン、ゼオライト、水酸化マグネシウムなどが挙げられる。これらの中で、合成シリカ、アルミナ微粒子（アルミナ、アルミナ水和物）が好ましく、特に気相法シリカ、アルミナ微粒子が好ましい。これらは単独でも、あるいは組み合わせて用いてもよい。特に気相法シリカとアルミナ微粒子の組み合わせにおいては、同一層に混合あるいは別々の層にして積層形態で用いることによって、画像濃度及び画像保存性の向上が図れる。

【0014】本発明に好ましく用いられる気相法シリカは、乾式法シリカとも呼ばれ、一般的には火炎加水分解法によって作られる。具体的には四塩化ケイ素を水素及び酸素と共に燃焼して作る方法が一般的に知られている。気相法シリカは、日本アエロジル（株）からアエロジル、トクヤマ（株）からQSタイプとして市販されており入手することができる。一般的には気相法シリカは凝集して適度な空隙を有する二次粒子となっており、50～300nm程度の二次粒子になる超音波や高圧ホモジナイザー、対向衝突型ジェット粉碎機等で粉碎、分散させたものがインク吸収性と光沢性が良好であり好ましい。

【0015】本発明に好ましく用いられるアルミナ微粒子（アルミナ、及びアルミナ水和物）は、酸化アルミニウムやその含水物であり、結晶質でも非晶質でもよく、不定形や、球状、板状等の形態を有しているものが使用される。アルミナとしては酸化アルミニウムの γ 型結晶である γ -アルミナが好ましい。 γ -アルミナは一次粒子を10nm程度まで小さくすることが可能であるが、通常は、数千から数万nmの二次粒子結晶を超音波や高圧ホモジナイザー、対向衝突型ジェット粉碎機等で50～300nm程度まで粉碎したものが好ましく使用出来る。アルミナ水和物は $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1\sim 3$)の構成式で表される。 n が1の場合がベーマイト構造のアルミナ水和物を表し、 n が1より大きく3未満の場合が擬ベーマイト構造のアルミナ水和物を表す。アルミニウムイソプロポキシド等のアルミニウムアルコキシドの加水分解、アルミニウム塩のアルカリによる中和、

アルミン酸塩の加水分解等の公知の製造方法により得られる。

【0016】本発明の気相法シリカ、アルミナ、及びアルミナ水和物の一次粒子の平均粒径とは、分散された粒子の電子顕微鏡観察により一定面積内に存在する100個の粒子各々の投影面積に等しい円の直径を粒子の粒径として求めた。本発明で使用される気相法シリカの一次粒子の平均粒径は5～50nmであり、好ましくは5～30nmである。本発明のアルミナ、及びアルミナ水和物の一次粒子の平均粒径は10～50nmであり、好ましくは10～30nmである。

【0017】本発明において、記録層で使用する無機微粒子の量は8g/m²以上が好ましく、10～30g/m²の範囲がより好ましい。この範囲より少ないとインク吸収性が劣り、多いとインク受容層の強度が低下し、製造時や使用時に問題となりやすい。

【0018】本発明において、無機微粒子はインク受容層中に主たる割合、すなわちインク受容層の全固形分に対して無機微粒子を50重量%以上、好ましくは60重量%以上、より好ましくは65重量%以上含有することが好ましい。

【0019】本発明において、無機微粒子とともに用いられる親水性バインダーとしては、公知の各種バインダーを用いることができるが、透明性が高くインクのより高い浸透性が得られる親水性バインダーが好ましく用いられる。親水性バインダーの使用に当たっては、親水性バインダーがインクの初期の浸透時に膨潤して空隙を塞いでしまわないことが重要であり、この観点から比較的室温付近で膨潤性の低い親水性バインダーが好ましく用いられる。特に好ましい親水性バインダーは完全または部分ケン化のポリビニルアルコールまたはカチオン変性ポリビニルアルコールである。

【0020】ポリビニルアルコールの中でも特に好ましいのは、ケン化度が80以上の部分または完全ケン化したものである。平均重合度200～5000のものが好ましい。

【0021】また、カチオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば特開昭61-10483号に記載されているような、第1～3級アミノ基や第4級アンモニウム基をポリビニルアルコールの主鎖あるいは側鎖中に有するポリビニルアルコールである。

【0022】本発明は、上記親水性バインダーと共に架橋剤（硬膜剤）を用いることが好ましい。架橋剤の具体的な例としては、ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドの如きアルデヒド系化合物、ジアセチル、クロロペンタンジオンの如きケトン化合物、ビス（2-クロロエチル尿素）、2-ヒドロキシ-4,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジン、米国特許第3,288,775号記載の如き反応性のハロゲンを有する化合物、ジビニルスルホン、米国特許第3,635,718号記載の如き

反応性のオレフィンを持つ化合物、米国特許第2,732,316号記載の如きN-メチロール化合物、米国特許第3,103,437号記載の如きイソシアナート類、米国特許第3,017,280号、同2,983,611号記載の如きアジリジン化合物類、米国特許第3,100,704号記載の如きカルボジイミド系化合物類、米国特許第3,091,537号記載の如きエボキシ化合物、ムコクロル酸の如きハロゲンカルボキシアルデヒド類、ジヒドロキシジオキサン、ジヒドロキシル誘導体、クロム明ばん、硫酸ジルコニウム、ほう酸及びほう酸塩の如き無機架橋剤等があり、これらを1種または2種以上組み合わせて用いることができる。これらの中でも、特にほう酸またはほう酸塩が好ましい。

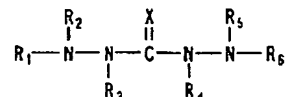
【0023】本発明の好ましい態様によれば、耐水性支持体上に、無機微粒子と組み合わせて、膜面pH3～6、好ましくはpH3～5.5のインク受容層を有するインクジェット記録材料に、本発明のカルボヒドラジドおよびその誘導体の少なくとも一種とカルボヒドラジドおよびその誘導体以外のヒドラジンおよびその誘導体の少なくとも一種とを含有させることによって、光沢性、インク吸収性、および印字後の保存性を著しく改良することができる。

【0024】本発明の別の好ましい態様によれば、気相法シリカまたはアルミナ微粒子と組み合わせて、膜面pH3～6、好ましくはpH3～5.5のインク受容層にカチオン性化合物を含有させたインクジェット記録材料に、本発明のカルボヒドラジドおよびその誘導体の少なくとも一種とカルボヒドラジドおよびその誘導体以外のヒドラジンおよびその誘導体の少なくとも一種とを含有させることによって、光沢性、インク吸収性、および印字後の保存性を著しく改良することができる。

【0025】本発明で用いられるカルボヒドラジド誘導体は、同一分子中に同構造を一つまたは二つ以上有する化合物であっても、あるいは同構造を分子主鎖または側鎖に有するポリマーであってもよい。その好ましい例としては、下記化1で示される化合物が挙げられる。またこれに組み合わせるカルボヒドラジド誘導体以外のヒドラジン誘導体も、同様に同一分子中に同構造を一つまたは二つ以上有する化合物であっても、あるいは同構造を分子主鎖または側鎖に有するポリマーであってもよい。そして好ましい例としては、下記化2で示される化合物が挙げられる。

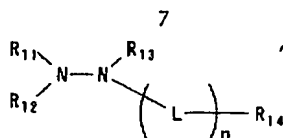
【0026】

【化1】



【0027】

【化2】



【0028】化1の式中、 R_1 、 R_2 、 R_5 、 R_6 はそれぞれ独立に水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、カルバモイル基、オキシカルボニル基、オキサリル基、オキサモイル基を表す。また R_1 と R_2 、 R_5 と R_6 で互いに結合して複素環を形成してもよい。 R_3 、 R_4 は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基を表す。 X は、 O または S を表す。

【0029】化2の式中、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} はそれぞれ独立に水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基を表す。 R_{14} は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アミノ基、および OR_{15} を表す。 R_{15} は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基を表す。また R_{11} と R_{12} は互いに結合して複素環を形成してもよい。 L は2価の連結基を表す。 n は0または1を表す。

【0030】以下化1について説明する。 R_1 、 R_2 、 R_5 、 R_6 はそれぞれ独立に水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、クロロエチル基、ヒドロキシエチル基、ベンジル基などのアルキル基、アリル基、3-ブテニル基などのアルケニル基、2-プロピニル基などのアルキニル基（以上脂肪族基）、フェニル基、ナフチル基、4-メチルフェニル基、3-アミノフェニル基、2-プロモフェニル基、4-ヒドロキシフェニル基などの芳香族基、ピリジン-4-イル基、ピペリジン-4-イル基などの複素環基、アセチル基、プロピオニル基、ヘキサノイル基、ベンゾイル基などのアシル基、ジメチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基などのカルバモイル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などのオキシカルボニル基、エトキサリル基などのオキサリル基、ジメチルオキサモイル基、フェニルオキサモイル基などのオキサモイル基を表す。うち好ましいものは水素原子、炭素数4個以下のアルキル基である。また R_3 と R_4 、 R_5 と R_6 で互いに結合して形成する複素環の例としては、ピロリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、1, 2, 4-トリアゾール環等を挙げることができる。

【0031】また、 R_3 、 R_4 の具体例としてはそれぞれ独立して水素原子、上記に示した R_1 、 R_2 、 R_5 、 R_6 の内の脂肪族基、芳香族基、複素環基などの置換基が同様に挙げられる。うち好ましいものは、水素原子、炭素数4個以下のアルキル基である。そして X は、 O または S を表す。

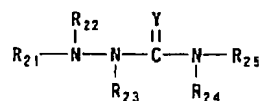
【0032】以上述べたうち、 R_1 、 R_2 、 R_5 、 R_6 については、全てが同時に炭素数3個以下のアルキル基であるものや、 R_1 と R_2 および/または R_5 と R_6 が結合して、環を形成しているものが特に好ましい。そして R_3 と R_4 については水素原子が特に好ましい。また X につ

いては、 O が特に好ましい。

【0033】ついで化2について説明する。 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} はそれぞれ独立に水素原子、化1で述べたような脂肪族基、芳香族基、複素環基を表す。 R_{14} は水素原子、化1で述べたような脂肪族基、芳香族基、複素環基、周知の置換基（例えば化1で述べたような脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、カルバモイル基、オキシカルボニル基、オキサリル基、オキサモイル基やヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基などのような置換基）を有していても良いアミノ基、および OR_{15} を表す。 R_{15} は、水素原子、化1で述べたような脂肪族基、芳香族基、複素環基を表す。また R_{11} と R_{12} は互いに結合して、化1で述べたような複素環を形成してもよい。 L はアルキレン基、アリーレン基、カルボニル基、チオカルボニル基、オキサリル基、スルフィニル基、スルホニル基、ホスホリル基など2価の連結基を表す。 n は0または1を表す。そして以上述べたうち、下記化3で示されるセミカルバジド誘導体がより好ましい。

【0034】

【化3】



【0035】化3の式中、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} はそれぞれ独立に水素原子、化1で述べたような脂肪族基、芳香族基、複素環基を表す。うち好ましいものは水素原子、炭素数4個以下のアルキル基である。 R_{24} 、 R_{25} はそれぞれ独立に水素原子、化1で述べたような脂肪族基、芳香族基、複素環基、および OR_{26} を表す。ここで R_{26} は、水素原子、化1で述べたような脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、カルバモイル基、オキシカルボニル基、オキサリル基、オキサモイル基を表す。この R_{24} 、 R_{25} で好ましいものは、水素原子、炭素数4以下のアルキル基と、ヒドロキシ基（ R_{26} が水素原子の場合）、炭素数4以下のアルコキシ基（ R_{26} が炭素数4以下のアルキル基の場合）である。また R_{21} と R_{22} 、 R_{24} と R_{25} で互いに結合して化1で述べたような複素環を形成してもよい。 Y は、 O または S を表す。

【0036】以上述べたうち、 R_{21} 、 R_{22} については、同時に炭素数3個以下のアルキル基であるものや、 R_{21} と R_{22} が結合して、環を形成しているものが特に好ましく、 R_{23} については水素原子が特に好ましい。そして R_{24} と R_{25} については、どちらか一方が水素原子であり、他方が炭素数4個以下のアルキル基あるいはヒドロキシ基、メトキシ基であるものが特に好ましい。また Y については、 O が特に好ましい。

【0037】以下に本発明に用いられる代表的化合物

（化1についてはH1～H12、化3についてはS1～

9

S 1.2) を例示するが、本発明はもちろんこれらに限定されるものではない。

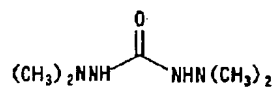
【0039】

【0038】

【化5】

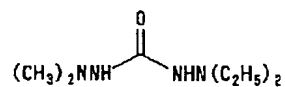
【化4】

H1

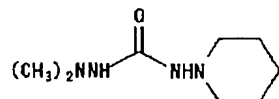


H2

10

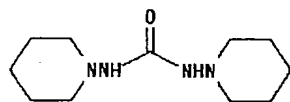


H3

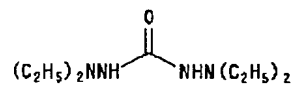


H4

20

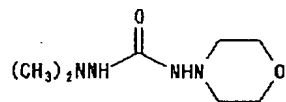


H5



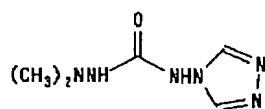
H6

30

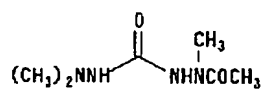


11
H7

12



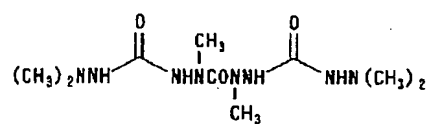
H8



H9



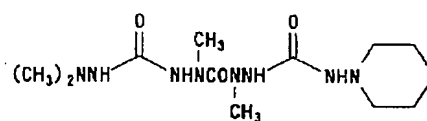
H10



H11



H12



[0040]
[化6]

(8)

特開 2003-220758

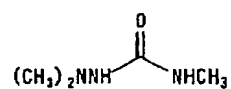
14

13

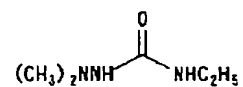
[0041]

[化7]

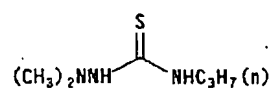
S1.



S2

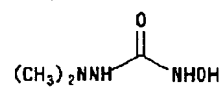


S3

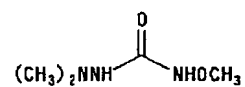


10

S4

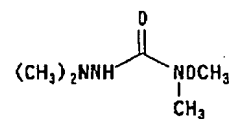


S5



20

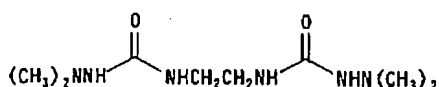
S6



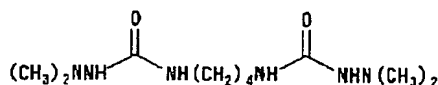
30

15
S7

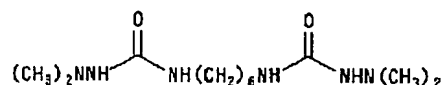
16



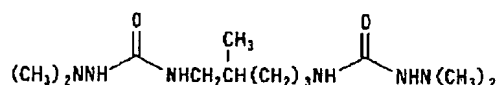
S8



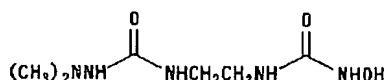
S9



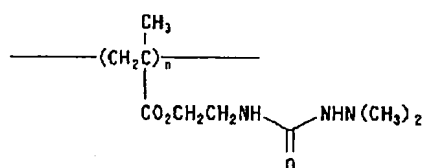
S10



S11



S12



【0042】なおこれらの化合物は既知の合成法や、特願2001-128984号、同2001-245125号明細書記載の合成法などを参考に合成できる。また一部の化合物については、市販の化成品をそのまま使用することができる。

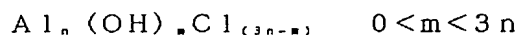
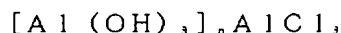
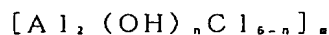
【0043】本発明に用いられる化合物化1のインクジェット記録材料中における含有量は、1～50ミリモル/㎡が好ましく、2.5～20ミリモル/㎡がより好ましい。また併用する化3のインクジェット記録材料中における含有量は、0.1～20ミリモル/㎡が好ましく、0.2～5ミリモル/㎡がより好ましい。この組み合わせにより、インクジェット出力画像の耐光性および耐ガス性を同時にかつ著しく向上させることができる。なおこの本発明の化合物化1および化3は、インクジェット記録材料を構成する支持体、インク受容層、中間層、下引き層、保護層中などに、それぞれ単独あるいは混合して含有させることができるが、好ましくはインク受容層中に混合して含有させる。またインク受容層が複数層存在する場合は、これらを混合して、いずれか一層

に含有させてもよいし、複数の層に任意の割合で分配して含有させてもよい。またそれぞれを単独にいずれか一層ずつに含有させてもよい。

【0044】本発明に用いられるカチオン性化合物としては、例えばカチオン性ポリマーや水溶性金属化合物が挙げられる。カチオン性ポリマーとしては、ポリエチレンイミン、ポリジアリルアミン、ポリアリルアミン、アルキルアミン重合体、特開昭59-20696号、同59-33176号、同59-33177号、同59-155088号、同60-11389号、同60-49990号、同60-83882号、同60-109894号、同62-198493号、同63-49478号、同63-115780号、同63-280681号、特開平1-40371号、同6-234268号、同7-125411号、同10-193776号公報等に記載された1～3級アミノ基、4級アンモニウム塩基を有するポリマーが好ましく用いられる。これらのカチオンポリマーの分子量は、5,000以上が好ましく、更に5,000～10万程度が好ましい。

【0045】これらのカチオン性ポリマーの使用量は無機微粒子に対して1～10重量%、好ましくは2～7重量%である。

【0046】本発明に用いられる水溶性金属化合物として、例えば水溶性の多価金属塩が挙げられる。カルシウム、バリウム、マンガン、銅、コバルト、ニッケル、アルミニウム、鉄、亜鉛、ジルコニウム、クロム、マグネシウム、タングステン、モリブデンから選ばれる金属の水溶性塩が挙げられる。具体的には例えば、酢酸カルシウム、塩化カルシウム、ギ酸カルシウム、硫酸カルシウム、酢酸バリウム、硫酸バリウム、リン酸バリウム、塩化マンガン、酢酸マンガン、ギ酸マンガンニ水和物、硫酸マンガンアンモニウム六水和物、塩化第二銅、塩化アンモニウム銅(II)ニ水和物、硫酸銅、塩化コバルト、チオシアン酸コバルト、硫酸コバルト、硫酸ニッケル六水和物、塩化ニッケル六水和物、酢酸ニッケル四水和物、硫酸ニッケルアンモニウム六水和物、アミド硫酸ニッケル四水和物、硫酸アルミニウム、亜硫酸アルミニウム、チオ硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム九水和物、塩化アルミニウム六水和物、臭化第一鉄、塩化第一鉄、塩化第二鉄、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、臭化亜鉛、塩化亜鉛、硝酸亜鉛六水和物、硫酸亜鉛、酢酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム、塩化酸*



【0050】これらのものは多木化学(株)よりポリ塩化アルミニウム(PAC)の名で水処理剤として、浅田化学(株)よりポリ水酸化アルミニウム(Paho)の名で、また、(株)理研グリーンよりビュラケムWTの名で、また他のメーカーからも同様の目的を持って上市されており、各種グレードの物が容易に入手できる。本発明ではこれらの市販品をそのままでも使用できるが、pHが不適当に低い物もあり、その場合は適宜pHを調節して用いることも可能である。

【0051】本発明に用いられる周期表4A族元素を含む水溶性化合物は水溶性で有れば特に制限はないがチタンまたはジルコニウムを含む水溶性化合物が好ましい。例えばチタンを含む水溶性化合物としては塩化チタン、硫酸チタンが、ジルコニウムを含む水溶性化合物としては酢酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、塩基性炭酸ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、炭酸ジルコニウム・アンモニウム、炭酸ジルコニウム・カリウム、硫酸ジルコニウム、フッ化ジルコニウム化合物等が知られている。これらの化合物はpHが不適当に低い物もあり、その場合は適宜pHを調節して用いることも可能である。本発明に於いて、水溶性とは常温常圧下で水に1重量%以上溶解することを目安とする。

【0052】本発明において、上記水溶性の金属化合物

*化ジルコニウム八水和物、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、酢酸クロム、硫酸クロム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム六水和物、クエン酸マグネシウム九水和物、りんタングステン酸ナトリウム、クエン酸ナトリウムタングステン、12タングストりん酸n水和物、12タングストけい酸26水和物、塩化モリブデン、12モリブドりん酸n水和物等が挙げられる。

【0047】本発明において、特に水溶性アルミニウム化合物あるいは周期表4A族元素を含む水溶性化合物が好ましい。水溶性アルミニウム化合物は、例えば無機塩としては塩化アルミニウムまたはその水和物、硫酸アルミニウムまたはその水和物、アンモニウムミョウバン等が知られている。さらに、無機系の含アルミニウムカチオンポリマーである塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物がある。特に、塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物が好ましい。

【0048】前記塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物とは、主成分が下記の一般式1、2又は3で示され、例えば $[Al_2(OH)_3]^{3+}$ 、 $[Al_3(OH)_4]^{4+}$ 、 $[Al_4(OH)_5]^{5+}$ 、 $[Al_{12}(OH)_{10}]^{10+}$ 、等のような塩基性で高分子の多核縮合イオンを安定に含んでいる水溶性のポリ水酸化アルミニウムである。

【0049】

式1

式2

式3

のインク受容層中の含有量は、無機微粒子に対して0.

1～10重量%が好ましく、更に好ましくは1～5重量%である。

【0053】上記したカチオン性化合物は2種以上を併用することができる。例えば、カチオン性ポリマーと水溶性金属化合物を併用するのが好ましい。

【0054】本発明において、インク受容層の膜面pHは、J. TAPPI紙バルブ試験方法N0. 49に記載の方法に従って、蒸留水を用い、30秒後に測定した表面pHである。

【0055】インク受容層のpHは、塗布液の段階で調整するのが好ましいが、塗布液のpHと塗布乾燥された状態での膜面pHとは必ずしも一致しないため、塗布液と膜面pHとの関係を予め実験等によって求めておくことが所定の膜面pHにするために必要である。インク受容層塗布液のpHは、酸またはアルカリを適当に組み合わせで行われる。酸としては、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸等の無機酸、酢酸、クエン酸、コハク酸等の有機酸が用いられ、アルカリとしては、水酸化ナトリウム、アンモニア水、炭酸カリウム、リン酸三ナトリウム、または弱アルカリとして、酢酸ナトリウム等の弱酸のアルカリ金属塩が用いられる。

【0056】本発明のインク受容層は、更に皮膜の脆弱性を改良するために各種油滴を含有することができる。

そのような油滴としては室温における水に対する溶解性が0.01重量%以下の疎水性高沸点有機溶媒（例えば、流動パラフィン、ジオクチルフタレート、トリクレジルホスフェート、シリコンオイル等）や重合体粒子（例えば、スチレン、ブチルアクリレート、ジビニルベンゼン、ブチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート等の重合性モノマーを一種以上重合させた粒子）を含有させることができる。そのような油滴は好ましくは親水性バインダーに対して10～50重量%の範囲で用いることができる。

【0057】本発明において、インク受容層に界面活性剤を添加することができる。用いられる界面活性剤はアニオン系、カチオン系、ノニオン系、ベタイン系のいずれのタイプでもよく、また低分子のものでも高分子のものでもよい。1種もしくは2種以上界面活性剤をインク受容層塗液中に添加するが、2種以上の界面活性剤を組み合わせる場合は、アニオン系のものとカチオン系のものとを組み合わせることは好ましくない。界面活性剤の添加量はインク受容層を構成するバインダー100gに対して0.001～5gが好ましく、より好ましくは0.01～3gである。

【0058】本発明において、インク受容層には更に、着色染料、着色顔料、インク染料の定着剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料の分散剤、消泡剤、レベリング剤、防腐剤、蛍光増白剤、粘度安定剤などの公知の各種添加剤を添加することもできる。

【0059】本発明に用いられる支持体としては耐水性支持体が好ましい。耐水性支持体としては、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、ジアセテート樹脂、トリアセテート樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリイミド樹脂、セロハン、セルロイド等のプラスチック樹脂フィルム、及び紙の両面にポリオレフィン樹脂をラミネートした樹脂被覆紙が挙げられる。本発明に用いられる耐水性支持体の厚みは、約50～300μm程度が好ましい。

【0060】本発明において好ましく用いられる樹脂被覆紙を構成する原紙は、特に制限はなく、一般に用いられている紙が使用できるが、より好ましくは例えば写真用支持体に用いられているような平滑な原紙が好ましい。原紙を構成するバルブとしては天然バルブ、再生バルブ、合成バルブ等を1種もしくは2種以上混合して用いられる。この原紙には一般に製紙で用いられているサイズ剤、紙力増強剤、填料、帯電防止剤、蛍光増白剤、染料等の添加剤が配合される。

【0061】さらに、表面サイズ剤、表面紙力剤、蛍光増白剤、帯電防止剤、染料、アンカー剤等が表面塗布されていてもよい。

【0062】また、原紙の厚みに関しては特に制限はないが、紙を抄造中または抄造後カレンダー等にて圧力を印加して圧縮するなどした表面平滑性の良いものが好ま

しく、その坪量は30～250g/m²が好ましい。

【0063】樹脂被覆紙の樹脂としては、ポリオレフィン樹脂や電子線で硬化する樹脂を用いることができる。ポリオレフィン樹脂としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテンなどのオレフィンのホモポリマーまたはエチレン-プロピレン共重合体などのオレフィンの2つ以上からなる共重合体及びこれらの混合物であり、各種の密度、熔融粘度指数（メルトインデックス）のものを単独

10 にあるいはそれらを混合して使用できる。

【0064】また、樹脂被覆紙の樹脂中には、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、炭酸カルシウムなどの白色顔料、ステアリン酸アミド、アラキジン酸アミドなどの脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪酸金属塩、イルガノックス1010、イルガノックス1076などの酸化防止剤、コバルトブルー、群青、セシリアンブルー、フタロシアニンブルーなどのブルーの顔料や染料、コバルトバイオレット、ファストバイオレット、マンガ紫などのマゼンタの顔料や染料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤などの各種の添加剤を適宜組み合わせるのが好ましい。

20

【0065】本発明において好ましく用いられる支持体である樹脂被覆紙は、走行する原紙上にポリオレフィン樹脂の場合は、加熱熔融した樹脂を流延する、いわゆる押出コーティング法により製造され、その両面が樹脂により被覆される。また、電子線により硬化する樹脂の場合は、グラビアコーター、ブレードコーターなど一般に用いられるコーターにより樹脂を塗布した後、電子線を照射し、樹脂を硬化させて被覆する。また、樹脂を原紙に被覆する前に、原紙にコロナ放電処理、火炎処理などの活性化処理を施すことが好ましい。支持体のインク受容層が塗布される面（表面）は、その用途に応じて光沢面、マット面などを有し、特に光沢面が優位に用いられる。裏面に樹脂を被覆する必要はないが、カール防止の点から樹脂被覆したほうが好ましい。裏面は通常無光沢面であり、表面あるいは必要に応じて表裏両面にもコロナ放電処理、火炎処理などの活性処理を施すことができる。また、樹脂被覆層の厚みとしては特に制限はない

30

40

【0066】本発明における支持体には帯電防止性、搬送性、カール防止性などのために、各種のバックコート層を塗設することができる。バックコート層には無機帯電防止剤、有機帯電防止剤、親水性バインダー、ラテックス、硬化剤、顔料、界面活性剤などを適宜組み合わせる含有せしめることができる。

【0067】本発明において、インク受容層の塗布方法は、特に限定されず、公知の塗布方法を用いることができる。例えば、スライドリップ方式、カーテン方式、エ

50

クストルメーション方式、エアナイフ方式、ロールコーティング方式、ロッドバーコーティング方式等がある。

【0068】本発明において、インクジェット記録材料には、少なくとも1つの無機微粒子を含有する層に加え、さらにインク吸収層、インク定着層、中間層、保護層等を設けてもよい。例えば、下層に水溶性ポリマー層を塗設したり、上層に膨潤層や多孔質層を塗設しても良い。特に下層の気相法シリカより少ない塗布量でアルミナ水和物の多孔質上層を設けることにより印字濃度が高く保存性に優れたインクジェット記録材料を得ることができる。

【0069】本発明の化合物は、インクジェット記録用インク中に含有させることによって、印字後の保存性を大きく改良することが出来る。その含有量は、インク組成物中において化1については0.1～15重量%程度が好ましく、0.2～10重量%程度がより好ましい。一方これに組み合わせる化2については0.02～10重量%程度が好ましく、0.05～5重量%程度がより好ましい。またインクに用いられる色材は、染料、顔料のいずれであってもよいが、特に染料の場合に有効である。

【0070】染料としては、直接染料、酸性染料、食用染料、反応性染料、分散染料、建染染料、可溶性建染染料、反応分散染料など各種染料を使用することができ

る。

【0071】例えば染料の例としては、C. I. ダイレクトブラック-4、-9、-11、-17、-19、-22、-32、-80、-151、-154、-168、-171、-194及び-195、C. I. ダイレクトブルー-1、-2、-6、-8、-22、-34、-70、-71、-76、-78、-86、-142、-199、-200、-201、-202、-203、-207、-218、-236及び-287、C. I. ダイレクトレッド-1、-2、-4、-8、-9、-11、-13、-15、-20、-28、-31、-33、-37、-39、-51、-59、-62、-63、-73、-75、-80、-81、-83、-87、-90、-94、-95、-99、-101、-110、-189及び-227、C. I. ダイレクトイエロー-1、-2、-4、-8、-11、-12、-26、-27、-28、-33、-34、-41、-44、-48、-86、-87、-88、-135、-142及び-144、C. I. フードブラック-1及び-2、C. I. アシッドブラック-1、-2、-7、-16、-24、-26、-28、-31、-48、-52、-63、-107、-112、-118、-119、-121、-172、-194及び-208、C. I. アシッドブルー-1、-7、-9、-15、-22、-23、-27、-29、-40、-43、-55、-62、-78、-80、-81、-90、-10

2、-104、-111、-185及び-254、C. I. アシッドレッド-1、-4、-8、-13、-14、-15、-18、-21、-26、-35、-37、-52、-249及び-257、C. I. アシッドイエロー-1、-3、-4、-7、-11、-12、-13、-14、-19、-23、-25、-34、-38、-41、-42、-44、-53、-55、-61、-71、-76及び-79、プロジェクトシアン1、プロジェクトマゼンタ1、プロジェクトマゼンタ1T、ボルジェットイエロー1G（以上Zeneca社）、AE-SF VP344、Duasyn Brilliant Red F3BSF VP180（以上ヘキスト社）、Basacid Black X34 liquid、Basacid Black X38 liquid、Basacid Red495 liquid、Basacid Blue 752 liquid、Basacid Blue 624 liquid、Basacid Blue 765 liquid、Basacid Yellow SE0840 liquid、Basacid Yellow SE0173 liquid、Basacid Yellow 099 liquid（以上BASF社）、Special Black SP liquid、Special Black HF（以上バイエル社）等が挙げられる。これら染料は単独で、あるいは2種以上混合して、さらにはシアン、マゼンタ、イエロー、ブラックの4原色の他、赤、青、緑等のカスタムカラーに調色したもののを用いてもよい。

【0072】また、顔料を用いることも可能であり、例えばカーボンブラック、ブリリアントカーミンBS、レーキカーミンFB、ブリリアントファーストスカーレッド、ジアゾイエロー、パーマネントレッドR、ファストイエロー10G、フタロシアニンブルー、ブルーレーキ、ローダミンレーキ等を用いることができる。

【0073】これら色材の含有量は、全インク量に対して0.5～20重量%の範囲、より好ましくは1～10重量%である。

【0074】本発明のインク組成物に用いられる水溶性有機溶媒としては、保湿剤として作用するものを含有させることができ、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、トリエチレングリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 5-ペンタンジオール等の多価アルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコール誘導体、ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、シクロ

ヘキシルピロリドン、トリエタノールアミン等の塩基性溶媒、エタノール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、ベンジルアルコール等のアルコール類等が挙げられる。これらの水溶性有機溶媒は、全インク量に対して1~40重量%の範囲で含有させるのが好ましい。

【0075】本発明のインク組成物には、次のような有機溶剤をさらに含むこともできる。すなわち、イミダゾール、メチルイミダゾール、ヒドロキシイミダゾール、トリアゾール、ニコチンアミド、ジメチルアミノピリジン、 ϵ -カプロラクタム、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、乳酸アミド、スルホラン、ジメチルスルホキシド、1,3-プロパンサルトン、カルバミン酸メチル、カルバミン酸エチル、1-メチロール-5,5-ジメチルビダントイン、ヒドロキシエチルビベラジン、ビベラジン、エチレン尿素、プロピレン尿素、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリジノン、アセトアミド、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等を含むことができる。

【0076】本発明のインク組成物には、色材の溶解、分散状態をさらに安定化させるため、界面活性剤、分散剤、包接化合物等を添加してもよい。界面活性剤としては、ノニオン、アニオン、カチオンあるいは両性界面活性剤のいずれを用いてもよいが、特にノニオン界面活性剤が好ましい。ノニオン界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸アルキロールアミド等が挙げられる。アニオン界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩のホルマリン縮合物、高級脂肪酸塩、高級脂肪酸エステルの硫酸エステル塩、高級脂肪酸エステルのスルホン酸塩、高級アルコールエーテルの硫酸エステル塩、およびスルホン酸塩、高級アルキルスルホンアミドのアルキルカルボン酸塩、スルホコハク酸塩等が挙げられる。カチオン界面活性剤としては、第1級ないし第3級アミン塩、第4級アンモニウム塩等が使用でき、両性界面活性剤としては、ベタイン、スルホベタイン、サルフェートベタイン等が使用できる。

【0077】その他、アクリル酸/メタクリル酸/マレイン酸又はそれらの塩を単量体成分とする水溶性ポリマー、ポリエチレンイミン、ポリアミン類、ポリビニルピ*

<記録シート1>

気相法シリカ(平均一次粒径7nm、BET法による比表面積300m²/g)100部
ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重縮合物 3部
(第一工業製薬(株)製、商品名シャロールDC902P)

*ロリドン、ポリエチレングリコール、セルロース誘導体、シクロデキストリン、大環状アミン類、クラウンエーテル類、尿素、アセトアミド等を用いることができる。その他、必要に応じてpH調整剤、防カビ剤、キレート剤、防腐剤、防錆剤、粘度調整剤あるいは導電剤等を含有させることも可能である。

【0078】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明の内容は実施例に限られるものではない。なお、部とは固形分重量部を意味する。

【0079】実施例1

広葉樹晒クラフトバルブ(LBKP)と針葉樹晒サルファイトバルブ(NBSP)の1:1混合物をカナディアンスタンダードフリーネスで300mlになるまで叩解し、バルブスラリーを調製した。これにサイズ剤としてアルキルケテンダイマーを対バルブ0.5重量%、強度剤としてポリアクリルアミドを対バルブ1.0重量%、カチオン化澱粉を対バルブ2.0重量%、ポリアミドエビクロロヒドリン樹脂を対バルブ0.5重量%添加し、水で希釈して1%スラリーとした。このスラリーを長網抄紙機で坪量170g/m²になるように抄造し、乾燥調湿してポリオレフィン樹脂被覆紙の原紙とした。抄造した原紙に、密度0.918g/cm³の低密度ポリエチレン100重量%の樹脂に対して、10重量%のアナターゼ型チタンを均一に分散したポリエチレン樹脂組成物を320℃で熔融し、200m/分で厚さ35μmになるように押出コーティングし、微粗面加工されたクーリングロールを用いて押出被覆した。もう一方の面には密度0.962g/cm³の高密度ポリエチレン樹脂70重量部と密度0.918の低密度ポリエチレン樹脂30重量部のブレンド樹脂組成物を同様に320℃で熔融し、厚さ30μmになるように押出コーティングし、粗面加工されたクーリングロールを用いて押出被覆した。

【0080】上記ポリオレフィン樹脂被覆紙表面に高周波コロナ放電処理を施した後、下引き層をゼラチンが50mg/m²となるように塗布乾燥して支持体を作成した。

【0081】気相法シリカとシャロールDC902Pを含む水溶液を高圧ホモジナイザーで分散し、ポリビニルアルコール等を加えて下記組成となるようなインク受容層塗液を調整し、気相法シリカの塗布量が固形分で18g/m²となるように塗布、乾燥してインクジェット記録シートを作成した。尚、いずれの記録シートもインク受容層の膜面pHが4.0になるように調整した。

【0082】

ポリビニルアルコール

(商品名: PVA235、(株)クラレ製、ケン化度88%、平均重合度3500)

ほう酸

塩基性ポリ水酸化アルミニウム (ビュタAWT、理研グリーン製)

両性界面活性剤

(商品名: SWAM AM-2150、日本サファクト製)

23部

4部

3部

0.3部

【0083】<記録シート2>上記記録シート1のインク受容層にカルボヒドラジドを6ミリモル/㎡加えた。

【0084】<記録シート3>上記記録シート1のインク受容層にセミカルバジドを6ミリモル/㎡加えた。

【0085】<記録シート4>上記記録シート1のインク受容層にアセトヒドラジドを6ミリモル/㎡加えた。

【0086】<記録シート5>上記記録シート1のインク受容層にH1を6ミリモル/㎡加えた。

【0087】<記録シート6>上記記録シート1のインク受容層にS9を6ミリモル/㎡加えた。

【0088】<記録シート7>上記記録シート1のインク受容層にH1を4ミリモル/㎡、S1を2ミリモル/㎡加えた。

【0089】<記録シート8>上記記録シート1のインク受容層にH1を4ミリモル/㎡、S2を2ミリモル/㎡加えた。

【0090】<記録シート9>上記記録シート1のインク受容層にH1を4ミリモル/㎡、S4を2ミリモル/㎡加えた。

【0091】<記録シート10>上記記録シート1のインク受容層にH1を4ミリモル/㎡、S9を2ミリモル/㎡加えた。

【0092】<記録シート11>上記記録シート1のインク受容層にH1を4ミリモル/㎡、S10を2ミリモル/㎡加えた。

【0093】<記録シート12>上記記録シート1のインク受容層にH3を4ミリモル/㎡、S10を2ミリモル/㎡加えた。

【0094】<記録シート13>上記記録シート1のインク受容層にH4を4ミリモル/㎡、S10を2ミリモル/㎡加えた。

【0095】<記録シート14>上記記録シート1のインク受容層にH6を4ミリモル/㎡、S10を2ミリモル/㎡加えた。

【0096】得られた各々のインクジェット記録シートについて、インク吸収性、耐水性、印字後の保存性(耐*

*光性及び耐ガス性)、及び光沢度を評価した。その結果を表1に示す。

【0097】<インク吸収性>インクジェットプリンター(セイコーエプソン社製PM-880C)を用いて、C、M、Yをそれぞれ100%で印字して、印字直後にPPC用紙を印字部に重ねて軽く圧着し、PPC用紙に転写したインク量の程度を目視で観察し、下記の基準で評価した。

○: 全く転写しない。

×: 転写する。

【0098】<耐水性>幅100μmの細線を100μm間隔で印字し、1日放置した後で、35℃90%相対湿度(RH)の条件下に2日間置いた後、細線の滲みを下記の基準で評価した。

○: ほとんど滲んでいなく、細線と細線の間隔が明確である。

△: 滲みがあるが、細線と細線の間が完全には潰れていない。

×: 細線が滲み、細線と細線の間隔が無くなっている。

【0099】<耐光性>インクジェットプリンター(セイコーエプソン社製PM-880C)を用いてCYMKのインクでそれぞれベタ印字を行い、アトラス社製サンテストCPS光退色試験機にて600W/㎡で100時間照射した後、印字部の濃度を測定し、画像残存率(照射後濃度/照射前の濃度)を求め、CMYK画像の内、最も残存率が低いものを表示した。

【0100】<耐ガス性>上記耐光性試験と同様に印字後、オゾンガス雰囲気下(20ppm)に室温で3時間曝露した後、印字部の濃度を測定し、画像残存率(曝露後濃度/曝露前の濃度)を求め、CMYK画像の内、最も残存率が低いものを表示した。

【0101】<光沢度>JIS P-8142(紙及び板紙の75度鏡面光沢度試験方法)に記載の方法に従って測定した。

【0102】

【表1】

記録シート	インク吸収性	耐水性	保存性(%)		備考
			耐光性	耐ガス性	
1	○	○	53	51	比較
2	○	○	70	79	比較
3	○	○	69	79	比較
4	○	○	69	75	比較

27					28
5	○	○	84	91	比較
6	○	○	90	82	比較
7	○	○	91	92	本発明
8	○	○	91	92	本発明
9	○	○	93	94	本発明
10	○	○	94	95	本発明
11	○	○	94	95	本発明
12	○	○	92	94	本発明
13	○	○	92	93	本発明
14	○	○	91	91	本発明

【0103】光沢度は、いずれの記録シートも60～65%で、高い光沢を示した。上記結果より、本発明のサンプルは耐光性、耐ガス性ともに高い性能を有しており、その保存性に対する優位性は明らかである。即ち本発明は、インク吸収性、耐水性および耐光性、耐ガス性が同時に改良され、かつフォトライクな高光沢が得られる。

【0104】実施例2

実施例1に用いた気相法シリカを、平均一次粒径15nm、アスペクト比5の平板状の擬ベーマイトに代える以外は同様に試験した。その結果、インク吸収性、保存性、光沢度においてほぼ同じ結果が得られた。

【0105】実施例3

実施例1の支持体としてポリエステルフィルムを用いる*

<インク受容層A塗布液>

気相法シリカ (平均一次粒径7nm)	100部
ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重縮合物 (第一工業製薬(株)製、商品名シャロールDC902P)	4部
ほう酸	4部
ポリビニルアルコール (ケン化度88%、平均重合度3500)	20部
界面活性剤	0.3部
酢酸ジルコニウム	2部

【0108】

<インク受容層B塗布液>

擬ベーマイト (平均一次粒径15nm、アスペクト比5の平板状)	100部
ほう酸	4部
ポリビニルアルコール (ケン化度88%、平均重合度3500)	20部
界面活性剤	0.3部
酢酸ジルコニウム	2部

【0109】塗布後の乾燥条件を下記に示す。5℃で30秒間冷却後、全固形分濃度が90重量%までを45℃10%RHで乾燥し、次いで35℃10%RHで乾燥した。

【0110】インク受容層Aおよびインク受容層Bに実施例1の記録シート2～14で用いた化合物をそれぞれ

* 以外は実施例1と同様に試験した結果、実施例1と同様の結果を得た。

【0106】実施例4

実施例1の支持体上に下記2種類の組成のインク受容層A、B塗布液を同時にスライドビード塗布装置で塗布し乾燥した。下記に示す支持体に近い下層用のインク受容層A、上層用のインク受容層B塗布液は、無機微粒子を9重量%の固形分濃度になるように高圧ホモジナイザーで分散した後調製した。これらの塗布液を、インク受容層Aは気相法シリカが固形で16g/m²、インク受容層Bの擬ベーマイトが4g/m²になるように塗布、乾燥した(記録シート1A)。

【0107】

同様に添加して、記録シート2A～14Aを作成した。

【0111】上記のようにして作成したインクジェット記録シートについて下記の評価を行った。インク吸収性、耐光性および耐ガス性は実施例1に従った。その結果を表2に示す。

【0112】<印字部濃度>黒ベタ部の印字濃度をマク

ベス反射濃度計で測定し、5回測定の平均値で示した。

*【表2】

【0113】

*

記録シート	インク吸収性	印字部 濃度	保存性(%)		備考
			耐光性	耐ガス性	
1	○	2.09	53	51	比較
1A	○	2.21	53	50	比較
2A	○	2.22	70	77	比較
3A	○	2.21	71	76	比較
4A	○	2.21	69	74	比較
5A	○	2.22	84	90	比較
6A	○	2.22	89	80	比較
7A	○	2.21	92	91	本発明
8A	○	2.22	91	91	本発明
9A	○	2.22	93	94	本発明
10A	○	2.21	94	94	本発明
11A	○	2.22	94	94	本発明
12A	○	2.21	92	93	本発明
13A	○	2.22	92	91	本発明
14A	○	2.22	91	90	本発明

【0114】上記結果に示す通り、実施例1と同じく本発明の優位性は明らかである。

※【0115】実施例5

※ 下記のインクジェット記録用インクを調製した。

【イエローインク-Y1】

ダイレクトイエロー86 2.0g
ジエチレングリコール 22.2g
グリセリン 4.5g

純水で100mlに仕上げる。

【マゼンタインク-M1】

ダイレクトレッド227 1.8g
グリセリン 3.5g
ジエチレングリコールモノブチルエーテル 21.5g

純水で100mlに仕上げる。

【シアンインク-C1】

ダイレクトブルー199 2.4g
エチレングリコール 16.1g
グリセリン 9.5g

純水で100mlに仕上げる。

【0116】上記各色のインクY1、M1、C1にカルボヒドラジドを2.5g含有させ、比較例のインクY2、M2、C2を得た。

【0117】上記各色のインクY1、M1、C1にH1を2g、S1を0.5g含有させ、インクY3、M3、C3を得た。

【0118】上記各色のインクY1、M1、C1にH1を2g、S4を0.5g含有させ、インクY4、M4、C4を得た。

【0119】上記各色のインクY1、M1、C1にH1を2g、S5を0.5g含有させ、インクY5、M5、

C5を得た。

【0120】上記各色のインクY1、M1、C1にH1を2g、S7を0.5g含有させ、インクY6、M6、C6を得た。

【0121】上記各色のインクY1、M1、C1にH3を2g、S1を0.5g含有させ、インクY7、M7、C7を得た。

【0122】得られた各々のインクジェット記録用インクについて、インクジェットプリンター（キャノン社製BJC-610JW）を使用し、実施例1で用いた記録シート1に、上記C、M、Yをそれぞれ100%で印字した。

【Q 123】上記のようにして作成したインクジェット記録シートについて、実施例 1 と同様の保存性評価を行ったところ、本発明のインクは、比較のインクより高い耐光性と耐ガス性を示した。以上のように、本発明の化合物をインク中に含有させることによっても保存性が改良された。

【0124】

【発明の効果】本発明によれば、高インク吸収性、高耐水性、高光沢でかつ保存性の改良されたフォトライクなインクジェット記録材料およびインクジェット記録用インクが得られる。